

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002716

International filing date: 21 February 2005 (21.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-045666  
Filing date: 23 February 2004 (23.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

24.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 2月23日  
Date of Application:

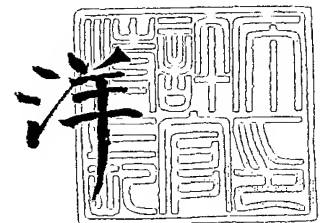
出願番号 特願2004-045666  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2004-045666]

出願人 東洋紡績株式会社  
Applicant(s):

2005年 3月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2005-3028410



【書類名】 特許願  
【整理番号】 CN04-0117  
【提出日】 平成16年 2月23日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 2/14  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究  
    所内  
    【氏名】 犬飼 忠司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究  
    所内  
    【氏名】 中村 匡徳  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究  
    所内  
    【氏名】 山田 潤  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究  
    所内  
    【氏名】 中島 敦士  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003160  
    【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社  
    【代表者】 津村 準二  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 000619  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

ガラス転移温度が70℃以上、対数粘度が0.5 dl/g以上で、アミド結合/イミド結合比が10/90～45/55であるポリアミドイミド樹脂からなる、膜厚が5～100 μmの多孔質膜。

**【請求項 2】**

ポリアミドイミド樹脂の酸成分の一部がアルキレングリコールビスアンヒドロトリメレート、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物およびビフェニルテトラカルボン酸無水物の一種、又は二種以上である請求項 1 に記載の多孔質膜。

**【請求項 3】**

ポリアミドイミド樹脂の酸成分の一部が、ダイマー酸、ポリアルキレングリコール、ポリエステル並びに末端にカルボキシル基、水酸基及びアミノ基のいずれかを含有するブタジエン系ゴムからなる群のうち少なくとも1種で置き換えられた共重合ポリアミドイミド樹脂である請求項 1 又は 2 に記載の多孔質膜。

**【請求項 4】**

請求項 1～3 のいずれかに記載の多孔質膜とポリオレフィン系多孔質膜とを組み合わせた複合多孔質膜。

**【請求項 5】**

透気度が1～2000 sec/100 cc Airである請求項 1～4 のいずれかに記載の多孔質膜。

**【請求項 6】**

請求項 1～5 のいずれかに記載の多孔質膜を、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な正極および負極の間にセパレーターとして介装してなるリチウムイオン二次電池。

**【請求項 7】**

請求項 1～3 のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂溶液を基材に塗布又は浸漬した後、ポリアミドイミド樹脂を溶解した溶剤とは混和するが、ポリアミドイミド樹脂に対しては貧溶剤である溶液中に投入して凝固させる多孔質膜の製造方法。

**【請求項 8】**

ポリオレフィン系多孔質膜の片面又は両面に請求項 1～3 のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂溶液を塗布又は浸漬した後、ポリアミドイミド樹脂を溶解した溶剤と混和するが、ポリアミドイミド樹脂に対しては貧溶剤である溶液中に投入して凝固させる複合多孔質膜の製造方法。

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質膜とその製造法及びこれを用いたリチウムイオン二次電池

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、安全性の改善が要求されているリチウムイオン二次電池のセパレーターとして、優れたシャットダウン温度特性及び高いメルトダウン温度特性を示すポリアミドイミド多孔質膜、その製造方法及びこれを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、電子携帯機器の発達により、高エネルギー密度、高起電力の電池が開発されている。それらの中でも高起電力の点から非水電解液電池、特にリチウムイオン二次電池が精力的に開発されている。このような非水電解液電池の問題点の1つに可燃性有機溶媒を用いるがための危険性が指摘されている。電池の両極が短絡、電池内容物の分解反応を起した場合、電池内部の急激な温度上昇により、内容物が噴出したりする。このような問題に対して現在、安全弁の取り付け、熔融性成分含有のセパレーターによるシャットダウン機能付与などが挙げられる。

## 【0003】

しかしながら安全弁は短絡に対する本質的な防護策ではなく、電池内部の急激な圧力上昇を緩和するだけのものである。

## 【0004】

一方、セパレーターのシャットダウン機能は熱熔融性材料を用いた多孔質膜を用いることにより、短絡などにより電池内部の温度がある一定の温度に達したときに、材料の熱熔融により多孔質膜の穴が塞がることにより、イオン導電性が妨げられ発熱の原因となる電池反応を抑えるというものである。このようなセパレーターは、特許文献1～3等に表示されているオレフィン系高分子材料の多孔質膜が開示されている。しかしながら、このような熱熔融性材料を用いた場合、熱上昇でシャットダウン機能が働いても更なる温度上昇がある場合、膜自体が熔融して本来の機能である電極間の隔離が損なわれてしまう。これはメルトダウンと呼ばれる現象であり電池としては好ましくない。このような問題点の改善策としてシャットダウン温度の範囲を広げることが提案されている。例えば特許文献4～7等に表示されるように多孔質膜、不織布基材に熱熔融性材料を積層、コーティングするなどの技術である。しかしながらこれらの作成手法は煩雑になる場合があることと必ずしもシャットダウン時の絶縁性が十分なものが得られてはいない。

## 【0005】

【特許文献1】 特許第2642206号明細書

【特許文献2】 特開平6-212006号公報

【特許文献3】 特開平8-138643号公報

【特許文献4】 特公平4-1692号公報

【特許文献5】 特開昭60-52号公報

【特許文献6】 特開昭61-232560号公報

【特許文献7】 特開平10-6453号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、従来使用されている多孔膜セパレーターに代わるシャットダウン特性及びメルトダウン特性が良好で絶縁性に優れた安価なセパレーターを提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明は上記目的を達成するために、鋭意検討を重ねた結果、多孔質のポリアミドイミド樹脂製膜を単独又は他の材料と組み合わせてセパレーターとして使用することにより、

安全性、サイクル耐久性に優れたリチウムイオン二次電池が得られることを見出した。即ち本発明は以下の多孔質膜とその製造法及びこれを用いたリチウムイオン二次電池である。

【0008】

(1) ガラス転移温度が70℃以上、対数粘度が0.5dl/g以上で、アミド結合/イミド結合比が10/90~45/55であるポリアミドイミド樹脂からなる、膜厚が5~100μmの多孔質膜。

【0009】

(2) ポリアミドイミド樹脂の酸成分の一部がアルキレングリコールビスアンヒドロトリメリート、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物およびビフェニルテトラカルボン酸無水物の一種、又は二種以上である(1)に記載の多孔質膜。

【0010】

(3) ポリアミドイミド樹脂の酸成分の一部が、ダイマー酸、ポリアルキレングリコール、ポリエステル並びに末端にカルボキシル基、水酸基及びアミノ基のいずれかを含有するブタジエン系ゴムからなる群のうち少なくとも1種で置き換えられた共重合ポリアミドイミド樹脂である(1)又は(2)に記載の多孔質膜。

【0011】

(4) (1)~(3)のいずれかに記載の多孔質膜とポリオレフィン系多孔質膜とを組み合わせた複合多孔質膜。

【0012】

(5) 透気度が1~2000sec/100ccAirである(1)~(4)のいずれかに記載の多孔質膜。

【0013】

(6) (1)~(5)のいずれかに記載の多孔質膜を、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な正極および負極の間にセパレーターとして介装してなるリチウムイオン二次電池。

【0014】

(7) (1)~(3)のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂溶液を基材に塗布又は浸漬した後、ポリアミドイミド樹脂を溶解した溶剤とは混和するが、ポリアミドイミド樹脂に対しては貧溶剤である溶液中に投入して凝固させる多孔質膜の製造方法。

【0015】

(8) ポリオレフィン系多孔質膜の片面又は両面に請求項1~3のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂溶液を塗布又は浸漬した後、ポリアミドイミド樹脂を溶解した溶剤と混和するが、ポリアミドイミド樹脂に対しては貧溶剤である溶液中に投入して凝固させる複合多孔質膜の製造方法。

【発明の効果】

【0016】

本発明は、特定構造を有するポリアミドイミド樹脂の多孔質膜又はポリアミドイミド樹脂の多孔質膜とポリオレフィン膜を積層した複合多孔質膜を用いることによりシャットダウン特性とメルトダウン特性のバランスに優れたリチウムイオン二次電池用セパレーターを提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるポリアミドイミド樹脂はアミド結合/イミド結合が10/90~45/55であることが望ましい。ここで言うアミド結合/イミド結合とは両結合の数の比を表すものであり、ポリアミドイミド樹脂の組成をNMR分析等により決定し、その組成比から計算することができる。例えばトリメリット酸/4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート=100//100(モル比)の組成のポリアミドイミド樹脂の場合、アミド結合とイミド結合は同数であるので、その比は50/50である。また、トリメリット酸/ベンゾフェノンテトラカルボン酸/4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート=60/40//100(モル比)の場合、トリメリッ

ト酸構造部に含まれるアミド結合とイミド結合の比は50/50でベンゾフェノンテトラカルボン酸構造部に含まれるアミド結合とイミド結合の比は0/100であるので、アミド結合/イミド結合 =  $(50 \times 0.6 + 0 \times 0.4) / (50 \times 0.6 + 100 \times 0.4) = 30/70$ である。

アミド結合の比率が45を超えると上記の耐電解液性が低下することがあり、10未満では溶剤溶解性が低下して均一な多孔質膜の形成が困難になるおそれがある。

#### 【0018】

一般に、ポリアミドイミド樹脂の合成はトリメリット酸クロリドとジアミンを用いる酸クロリド法やトリメリット酸無水物とジイソシアネートを用いるジイソシアネート法等の通常の方法で合成されるが製造コストの点からジイソシアネート法が好ましい。

#### 【0019】

本発明のポリアミドイミド樹脂の合成に用いられる酸成分はトリメリット酸無水物（クロリド）であるが、その一部を他の多塩基酸またはその無水物に置き換えることによって上記のアミド結合/イミド結合の比率を調整することができる。例えば、ピロメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ビフェニルスルホンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、エチレングリコールアンヒドロビストリメリテート、プロピレングリコールアンヒドロビストリメリテート等のテトラカルボン酸及びこれらの無水物を共重合することによって達成される。これらの中では反応性、溶解性、価格などの点からピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールアンヒドロビストリメリテート、プロピレングリコールアンヒドロビストリメリテートが好ましい。また、上記アミド結合/イミド結合の適性比率を損なわない範囲でシュウ酸、アジピン酸、マロン酸、セバチン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、ジカルボキシポリブタジエン、ジカルボキシポリ（アクリロニトリルブタジエン）、ジカルボキシポリ（スチレンブタジエン）等の脂肪族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジカルボン酸、ダイマー酸等の脂環族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。これらの中で耐電解液性の点からは1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸が好ましく、シャットダウン特性からダイマー酸、分子量が1000以上のジカルボキシポリブタジエン、ジカルボキシポリ（アクリロニトリルブタジエン）、ジカルボキシポリ（スチレンブタジエン）が好ましい。

#### 【0020】

また、トリメリット酸化合物の一部をグリコールに置き換えてウレタン基を分子内に導入することもできる。グリコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサングリオール等のアルキレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコールや上記ジカルボン酸の1種又は2種以上と上記グリコールの1種又は2種以上とから合成される末端水酸基のポリエステル等が挙げられ、これらの中ではシャットダウン効果からポリエチレングリコール、末端水酸基のポリエステルが好ましい。また、これらの数平均分子量は500以上が好ましく、1000以上がより好ましい。上限は特に限定されないが8000未満が好ましい。

#### 【0021】

酸成分の一部にシクロヘキサンジカルボン酸を用いる場合、酸成分のうち20～70モル%を置き換えることが溶剤溶解性やシャットダウン特性を満足する上で好ましい。また酸成分の一部をダイマー酸、ポリアルキレンエーテル、ポリエステル並びに末端にカルボキシル基、水酸基及びアミノ基のいずれかを含有するブタジエン系ゴムからなる群のうち少なくとも1種で置き換える場合は、酸成分のうち、1～60モル%を置き換えることが好ましい。

#### 【0022】

本発明のポリアミドイミド樹脂の合成に用いられるジアミン（ジイソシアネート）成分としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン及びこれらのジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジアミン、1, 3-シクロヘキサレンジアミン、ジシクロヘキシルメタンジアミン等の脂環族ジアミン及びこれらのジイソシアネート、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、キシリレンジアミン、ナフタレンジアミン等の芳香族ジアミン及びこれらのジイソシアネート等が挙げられ、これらの中では反応性、コスト、耐電解液性の点からジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタンジアミン及びこれらのジイソシアネートが好ましい。

#### 【0023】

本発明に用いるポリアミドイミド樹脂はN, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン等の極性溶剤中、60~200℃に加熱しながら攪拌することで容易に製造することができる。この場合、必要に応じてトリエチルアミン、ジエチレントリアミン等のアミン類、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属塩等を触媒として用いることもできる。

#### 【0024】

本発明に用いるポリアミドイミド樹脂はガラス転移温度が70℃以上で対数粘度は0.5 d l / g 以上が好ましい。ガラス転移温度が70℃未満では、シャットダウン効果はあるが、メルトダウン温度が低くなり、セパレーターに用いた場合、正極と負極が短絡を起こすおそれがある。一方上限は加工性や溶剤溶解性を考慮すると400℃未満が好ましい。また、対数粘度が0.5 d l / g 未満でも熔融温度の低下により同様の危険性が増すことと分子量が低いため多孔質膜が脆くなるからである。一方上限は加工性や溶剤溶解性を考慮すると2.0 d l / g 未満が好ましい。

#### 【0025】

次にポリアミドイミド多孔質膜の製造方法について説明する。本発明の多孔質膜の製造は特に制限はないが、上記のポリアミドイミド重合溶液をポリエステルフィルム等の基材に所定の厚みにコーティングした後、あるいは重合溶液をスリットダイからフィルム状に押し出して、該ポリアミドイミド樹脂を溶解している溶剤と混和するが、該ポリアミドイミド樹脂に対しては貧溶剤である溶液中に投入して凝固させるのが好ましい。なお、ここで言う貧溶剤とは該ポリアミドイミド樹脂を25℃で5重量%濃度で溶解できないものとする。

#### 【0026】

ポリアミドイミド樹脂を溶解する溶剤は上記のようにN-メチル-2-ピロリドンやジメチルアセトアミド、N, N'-ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶剤が主体になるが、多孔質膜形成時の凝固速度を調節して、孔径や孔径分布を調節するためにメタノール、エタノール、プロピルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールやポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類などを添加することが出来る。これらの添加剤はポリアミドイミド樹脂溶液100部に対して5~300部、好ましくは10~200部、更に好ましくは20~100部である。

#### 【0027】

本発明多孔質を製造する際に用いる凝固浴は水を主体とした溶液が好ましい。この凝固浴には凝固速度や多孔質膜の孔径及びその分布を調節するために水と混和する他の溶剤を混合することができる。このような溶剤としてはメタノール、エタノール、プロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、N, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶剤等が挙げられこれらの中では孔径の多孔質膜中の均一さの点からエ



チレングリコール、ポリエチレングリコールなどのグリコール類やN-メチル-2-ピロリドン、N, N'-ジメチルアセトアミド、N, N'-ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶剤が好ましい。これらの溶剤の添加量は水100部に対して5~500部、好ましくは10~400部、更に好ましくは20~300部である。

#### 【0028】

ポリアミドイミド多孔質膜の膜厚は5~100 $\mu$ m、好ましくは10~70 $\mu$ m、更に好ましくは15~50 $\mu$ mである。膜厚が5 $\mu$ m以下では膜が弱くなり破断するおそれがある。逆に膜厚が100 $\mu$ mを越えるとサイクル特性が低下することがある。ポリアミドイミド多孔質膜の空孔率は30~90%が好ましい。更に好ましくは40~70%であり、空孔率が30%以下では膜の電気抵抗が高くなり、大電流を流しにくくなる。一方、90%以上では膜強度が弱くなる。また孔径の尺度である透気度はJIS-8117に準拠した方法により測定した値が1~2000sec/100ccAirであることが好ましい。透気度が1sec/100ccAir未満では膜強度が弱くなり、2000sec/100ccAirを越えるとサイクル特性が悪くなることがある。

#### 【0029】

このようにして製造されるポリアミドイミド多孔質膜はセパレーターとして単独で用いられた場合でも優れたシャットダウン特性とメルトダウン特性を示す。特に数平均分子量1000以上のブタジエン系ゴムやポリアルキレングリコール、ポリエステル等がブロック状に共重合されたポリアミドイミド樹脂からなる多孔質フィルムの場合その効果が顕著である。数平均分子量の上限はポリアミドイミド樹脂のガラス転移温度を考慮すると800未満が好ましい。

#### 【0030】

また、本発明のもう一つの特徴はポリアミドイミド多孔質膜をポリオレフィン系の多孔質膜と積層、組み合わせる用いることができることにある。ポリオレフィン系多孔質膜とはポリエチレンやポリプロピレンフィルムを例えば第7回ポリマー材料フォーラム(1998)要旨集1BIL09等に記載される延伸開孔法や相分離法等によって製造されるものである。ポリアミドイミド多孔質膜とポリオレフィン多孔質膜を積層する場合の構成はポリアミドイミド多孔質膜をA、ポリオレフィン系多孔質膜をBとすると、A/B、A/B/A又はB/A/Bの構成となる。

#### 【0031】

これらの複合多孔質膜の製造も特に制限はないが、以下の方法が好ましい。

- (1) ポリアミドイミド多孔質膜とポリオレフィン多孔質膜を単純に重ねる。
- (2) ポリオレフィン多孔質膜を支持体にしてその片面又は両面にポリアミドイミド樹脂溶液を含浸又は塗布し、前記と同様な方法で凝固浴に投入して凝固させる。
- (3) 上記(1)と(2)を組み合わせる。

#### 【0032】

これら複合多孔質膜の場合、膜厚は10~100 $\mu$ m、好ましくは15~70 $\mu$ mである。空孔率は30~80%、透気度は1~2000sec/100ccAirが好ましい。

#### 【0033】

このように構成された本発明のポリアミドイミド多孔質膜をセパレーターとして使用したリチウムイオン二次電池は従来と同様の電池性能を発揮し、シャットダウン特性、メルトダウン特性に優れた安全な電池を得ることができる。本発明に関わるリチウムイオン二次電池は本発明の多孔質膜をセパレーターとして用いること以外は、常法に従って製造することができる。

#### 【0034】

即ち、正極活物質としてはリチウムを含んだ材料、負極としてはリチウムをイオンとして吸蔵、放出可能な材料、電解液としてはリチウムとフッ素を含む化合物からなる電解質の有機溶剤溶液を用いることができる。

#### 【0035】

具体的には、正極活物質としてはリチウムイオンを挿入、離脱できるコバルト酸リチウムやマンガン酸リチウム等のリチウム金属酸化物を使用することができる。正極活物質には導電剤として公知の活性炭、各種コークス、カーボンブラック、結着剤及び溶剤等を配合し、この分散液をアルミニウム等の集電体に塗布、乾燥したものを正極材とすることができる。

#### 【0036】

負極活物質としてはコークス、グラファイト、非晶質カーボン等が用いられ、これらを結着剤と有機溶剤からなる分散液を銅箔等の集電体に塗布、乾燥して負極材とすることができる。

#### 【0037】

電解液に使用される電解質としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、等が挙げられ、有機溶剤としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン等の1種又は2種以上が用いられる。

#### 【実施例】

#### 【0038】

以下、実施例で本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例で制限されるものではない。

尚、実施例中の測定値は以下の方法で測定した。

#### 【0039】

対数粘度：ポリアミドイミド樹脂0.5gを100mlのN-メチル-2-ピロリドンに溶解した溶液を30℃に保ちウペローデ粘度管を用いて測定した。

#### 【0040】

ガラス転移温度：測定幅4mm、長さ15mmのポリアミドイミドフィルムをレオロジー社製DVE-V4レオスペクトラーを用い、周波数110Hzの振動を与えて測定した動的粘弾性の損失弾性率の変曲点をガラス転移温度とした。

#### 【0041】

膜厚：ポリアミドイミド多孔質膜をSONY  $\mu$ -メーターで測定した。

#### 【0042】

空孔率：ポリアミドイミド樹脂溶液から流延乾燥して作成した約25 $\mu\text{m}$ フィルム(A)の平均膜厚(A<sub>t</sub>)と10cm $\square$ の重量(A<sub>w</sub>)を測定し、同じポリアミドイミド樹脂溶液から水中で凝固させて作成した多孔質膜(B)の平均膜厚(B<sub>t</sub>)と10cm $\square$ の重量(B<sub>w</sub>)とから下記式によって空孔率を算出した。

$$\text{空孔率} = [1 - (B_w / B_t) / (A_w / A_t)] \times 100 (\%)$$

#### 【0043】

シャットダウン温度特性：プロピレンカーボネートに4フッ化ホウ酸リチウムを1モル/1溶解した溶液を充填した多孔質膜を用い、交流周波数1kHz、交流振幅100mV、昇温速度2℃/分で測定した。温度上昇に伴うインピーダンス値の上昇が一旦100 $\Omega\text{cm}^2$ になったときの温度をシャットダウン開始温度とし、インピーダンスの値が1k $\Omega\text{cm}^2$ を越え、更に上昇した後低下し再び1k $\Omega\text{cm}^2$ になった温度をメルトダウン温度とした。

#### 【0044】

樹脂組成：ヴァリアン社製核磁気共鳴分析計(NMR)ジェミニ-200を用いて、ジメチルスルホキシドD6溶液中、 $^1\text{H}$ -NMR分析を行なってその積分比より決定した。

#### 【0045】

アミド結合/イミド結合比：樹脂組成からアミド結合とイミド結合の比を算出した。

#### 【0046】

#### [実施例1]

温度計、冷却管、窒素ガス導入管のついた4ツ口フラスコにトリメリット酸無水物(T

MA) 0.3 モル、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート 0.7 モル、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 1 モル、フッ化カリウム 0.02 モルを固形分濃度が 25% となるように N-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、130℃で 5 時間攪拌した後、N-メチル-2-ピロリドンで固形分濃度が 10% となるように希釈してポリアミドイミド樹脂を合成した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は 0.68 dl/g、ガラス転移温度は 255℃であった。樹脂組成は TMA/エチレングリコールビストリメリテート//MDI = 30/70//100 (モル比) であり、アミド結合/イミド結合比は 15/85 であった。

このポリアミドイミド樹脂溶液 100 部にポリエチレングリコール #400 を 20 部配合した溶液を市販のセパレーター (東燃化学製セルガード: 25 μm) 上に膜厚が 1 μm となるように塗布し、25℃の水中に約 3 分間浸漬した後金属枠で固定して 100℃で 10 分間乾燥した。得られたポリアミドイミド複合多孔質膜の透気度は 3.4 sec/100 cc Air、シャットダウン温度は 120℃、メルトダウン温度は 200℃以上であった。この多孔質膜をセパレーターに用い、正極活物質としてコバルト酸リチウム、導電剤としてアセチレンブラック、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを用いた正極及び黒鉛と非晶質炭素を混合した負極活物質とポリフッ化ビニリデンをバインダーにした負極、電解液としてソルライト (三菱化学製) を用いてコイン型電池を作成して電池特性を評価した。市販のセパレーター (東燃化学製セルガード: 25 μm) に比べて放電容量、サイクル特性ともほぼ同等の性能を示した。

#### 【0047】

##### [実施例 2]

実施例 1 の酸成分を TMA 0.9 モル、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物 0.1 モル、ジフェニルメタンジイソシアネート 1.0 モル、フッ化カリウム 0.02 モルを固形分濃度が 20% となるように N-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、100℃で 3 時間させた後、冷却しながら N-メチル-2-ピロリドンで固形分濃度が 10% となるように希釈してポリアミドイミド樹脂を得た。このポリアミドイミド樹脂のガラス転移温度は 300℃、対数粘度は 1.23 dl/g であった。樹脂組成は TMA/ベンゾフェノンテトラカルボン酸//MDI = 90/10//100 (モル比) であり、アミド結合/イミド結合比は 45/55 であった。

このポリアミドイミド樹脂溶液を用いて、実施例 1 と同じ方法で作成した膜厚 26 μm の複合多孔質、透気度は 4.2 sec/100 cc Air でシャットダウン温度は 120℃、メルトダウン温度は 200℃以上であった。

#### 【0048】

##### [実施例 3]

実施例 1 と同じ装置を用い、TMA 0.74 モル、ピフェニルテトラカルボン酸無水物 0.2 モル、分子量 2000 のポリプロピレングリコール 0.06 モル、イソホロンジイソシアネート 1.02 モル、フッ化カリウム 0.02 モルを固形分濃度が 50% となるように γ-ブチロラクトンと共に仕込み 180℃で 5 時間反応させた後、固形分濃度が 10% となるように N, N'-ジメチルアセトアミドで希釈してポリアミドイミド樹脂を合成した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は 0.63 dl/g、ガラス転移温度は 198℃であった。樹脂組成は TMA/ピフェニルテトラカルボン酸/ポリプロピレングリコール//MDI = 74/20/6//100 (モル比) であり、アミド結合/イミド結合比は 39/61 であった。

このポリアミドイミド樹脂溶液から実施例 1 と同じ方法で複合多孔質膜を作成した。この多孔質膜の厚みは 27 μm、透気度は 4.1 sec/100 cc Air でシャットダウン温度は 122℃、メルトダウン温度は 200℃以上であった。

#### 【0049】

##### [実施例 4]

実施例 1 と同じ装置を用い、TMA 0.8 モル、ピロメリット酸無水物 0.15 モル、ポリカプロラクトン (ダイセル化学製プラクセル 220: 分子量 2000) 0.05 モル

、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 0.5モル、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート 0.5モル、フッ化カリウム 0.02モルを固形分濃度が50%となるようにN-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、180℃で約5時間反応させた後固形分濃度が20%となるようにN-メチル-2-ピロリドンで希釈した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は0.71 dl/g、ガラス転移温度は185℃であった。樹脂組成はTMA/ピロメリット酸/ポリカプロラクトン//IPDI/MDI=80/15/5//50/50 (モル比)であり、アミド結合/イミド結合比は42.1/57.9であった。

このポリアミドイミド樹脂溶液を実施例1と同じ方法で複合多孔質膜を作成した。この複合多孔質膜の膜厚は27 μm、透気度は6.7 sec/100 cc Airで、シャットダウン温度は122℃、メルトダウン温度は200℃以上であった。

#### 【0050】

##### [実施例5]

実施例4のポリアミドイミド樹脂溶液100部にポリエチレングリコール#400を20部配合した溶液を、100 μmのポリエステルフィルムに膜厚が25 μmとなるように塗布し、水/N-メチル-2-ピロリドンが70/30の凝固浴に浸漬し、水洗、乾燥して多孔質膜を作成した。この多孔質膜の空孔率は65%、透気度は7.1 sec/100 cc Airでシャットダウン温度は178℃、メルトダウン温度は186℃であった。

#### 【0051】

##### [実施例6]

実施例1のポリアミドイミド樹脂溶液100部にポリエチレングリコール#400を20部配合した溶液に東燃化学製セルガード (25 μm) を浸漬させた後、セルガードの両面に乾燥膜厚が各々1 μmになるように絞りロールで掻き取り、水/ポリエチレングリコール (分子量400) 比が70/30の凝固浴に投入して凝固させ、洗滌、乾燥して3層の複合多孔質膜を得た。この複合多孔質膜のシャットダウン温度は120℃、メルトダウン温度は200℃以上であった。この複合多孔質膜をセパレーターにして実施例1と同じ構成で作成したコイン電池の放電容量、サイクル耐久性などの電池性能はセルガード単独セパレーターと同様な特性を示した。

#### 【0052】

##### [実施例7]

実施例6で作成したポリアミドイミド/セルガードの複合多孔質膜のポリアミドイミド多孔質膜側にセルガードを重ねた複合膜を実施例1と同じ条件で作成したコイン電池の放電容量、サイクル耐久性等の電池性能はセルガード単独セパレーターとほぼ同等の特性を示した。

#### 【0053】

##### [比較例1]

実施例2でTMAを1.05モルとした以外は実施例1と同じ条件でポリアミドイミド樹脂を合成した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は0.31 dl/g、ガラス転移温度は295℃であった。樹脂組成はTMA/ベンゾフェノンテトラカルボン酸//MDI=91/9//100 (モル比)であり、アミド結合/イミド結合比は45.5/54.5であった。

このポリアミドイミド樹脂を用いた多孔質膜は分子量が低いため脆く、セパレーターとしては不適であった。

#### 【0054】

##### [比較例2]

実施例1と同じ装置を用い、TMA 0.15モル、ダイマー酸 0.85モル、IPDI 1.02モルを固形分濃度が50%となるようにN-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、180℃で5時間反応させた。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は0.63 dl/g、ガラス転移温度は55℃であった。樹脂組成はTMA/ダイマー酸//IPDI=15/85//102 (モル比)であり、アミド結合/イミド結合比は7.5/92


． 5 であった。

このポリアミドイミド樹脂から実施例 1 と同じ方法で多孔質膜を作成した。この多孔質膜の膜厚は  $23\ \mu\text{m}$ 、空孔率は 67%、透気度は  $3.4\ \text{sec}/100\ \text{cc Air}$  と良好であったが、シャットダウン温度が  $55\ ^\circ\text{C}$ 、メルトダウン温度が  $118\ ^\circ\text{C}$  と低くセパレーターとしての安全性が不十分であった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 5 】

本発明は、特定構造を有するポリアミドイミド樹脂の多孔質膜又はポリアミドイミド樹脂の多孔質膜とポリオレフィン膜を積層した複合多孔質膜を用いることによりシャットダウン特性とメルトダウン特性のバランスに優れたリチウムイオン二次電池用セパレーターを提供できる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シャットダウン特性及びメルトダウン特性が良好で絶縁性に優れた安価なセパレーターを提供する。

【解決手段】 ガラス転移温度が70℃以上、対数粘度が0.5 dl/g以上で、アミド結合／イミド結合比が10／90～45／55であるポリアミドイミド樹脂からなる、膜厚が5～100μmの多孔質膜に関する。また、該多孔質膜を、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な正極および負極の間にセパレーターとして介装してなるリチウムイオン二次電池に関する。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 4 - 0 4 5 6 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 1 6 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号

氏 名

東洋紡績株式会社